Niveau : 4ème sciences Technique

Equilibre chimique

Prof :Daghsni Sahbi

I°) Rappels :

*Une réaction est dite **totale** si l'un au moins des réactifs (en défaut) disparait à la fin de la réaction .
Dans ce cas , le réactif en défaut est appelé :**réactif limitant.**
* une réaction est dite **limitée** si aucun des réactifs ne disparait à la fin de la réaction.

II°) Tableau descriptif d'évolution d'un système :

1°) L'avancement d'une réaction ,noté x est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.
Pour la réaction : **a A + b B → c C + d D** , le tableau descriptif d'évolution de ce système , ne renfermant initialement que les réactifs **A** et **B** s écrit :

Equation de la réaction		**aA + bB → cC + dD**				
Etat du système	**avancement**	**Quantités de matière (mol)**				
Initial	**0**	$(n_A)_0$	$(n_B)_0$		**0**	**0**
Intermédiaire	**x**	$(n_A)_0-ax$	$(n_B)_0-x$		**cx**	**dx**
final	x_f	$(n_A)_0-ax_f$	$(n_B)_0-x_f$		cx_f	dx_f

On désigne par : n_A ,n_B ,n_C et n_D respectivement les quantités de matière de A, B,C et D à un instant t,

l'avancement x est alors :x= $\frac{(n_A)_0-n_A}{a}=\frac{(n_B)_0-n_B}{b}=\frac{n_C}{c}=\frac{n_D}{d}$

***Remarque :** Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant , on définit alors l'avancement volumique y comme suit : $y=\frac{x}{V}(mol.L^{-1})$

2°) Avancement maximal : c'est la valeur de l'avancement final si le système évolue jusqu' 'à la disparition totale du réactif limitant.

***Si x_{max} =xf ⟺ Réaction totale.**
***Si xf ≺ x_{max} ⟺ Réaction limitée.**

III°) Esterification --Hydrolyse :

1°) Définitions :

***Une estérification** est une réaction entre un alcool et un acide .Elle conduit à un ester et de l'eau suivant le schéma : **RCOOH + R' OH ⇄ RCOOR' + H_2O**

Acide Alcool Ester Eau

C'est une réaction lente , limitée et athermique.

* **Une hydrolyse** est une réaction entre un ester et de l'eau .Elle conduit à un acide et un alcool suivant le schéma : **RCOOR' + H_2O ⇄ RCOOH + R' OH**

Ester Eau Acide Alcool

C'est une réaction **lente , limitée et athermique** .

www.BAC.org.tn

* L'estérification et l'hydrolyse sont deux transformations chimique l'une inverse de l'autre et elles se font simultanément et se limitent mutuellement.

2°) Taux d'avancement d'une réaction chimique :

Le taux d'avancement final d'une réaction noté τ_f , d une réaction chimique est égal au quotient de son avancement final x_f par son avancement maximal x_{max}

$$\tau_f = \frac{avancement\ final}{avancement\ \max imal} = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Le taux d'avancement final est une grandeur sans dimension.

*Pour une **réaction totale** ou pratiquement totale le taux d'avancement final est égal ou proche de l'unité.

*Pour une **réaction limitée** le taux d'avancement final est inférieur à l'unité.

* **Un équilibre chimique** est **un équilibre dynamique**. A l'échelle microscopique la réaction directe et la réaction inverse continuent à se produire mais leurs effets s'annulent mutuellement.

IV°) Loi d'action de masse -Conditions d'évolution spontanée :

1°) Fonction des concentrations –constante d'équilibre:

a°) cas de l'esterification :

* Soit la réaction : Acide + Alcool $\rightleftharpoons$ Ester + Eau

on associe la fonction de s concentrations notée π et définie par : $\pi_{est}(t) = \frac{[ester]_{t.}.[eau]_t}{[acide]_t.[alcool]_t}$.

A l'équilibre dynamique , la fonction π prend une valeur constante notée $k_{est}\ (ou \pi_{éq.dyn.})$ appelée :

constante d'équilibre relative à l'estérification. $K_{est} = \pi_{éq.dyn.} = \frac{[ester]_{éq}.[eau]_{éq}}{[acide]_{éq..}.[alcool]_{éq}}$

b°) Cas de l'hydrolyse :

*Soit la réaction : Ester + Eau $\rightleftharpoons$ Acide + Alcool

on associe la fonction des concentrations notée π et définie par $K_{hyd.}(\pi_{éq.dyn})$ appelée **constante d'équilibre** relative à l' hydrolyse. $K_{hyd} = \pi_{éq.dyn.} = \frac{[acide]_{éq.}[alcool]_{éq}}{[ester]_{éq.}[eau]_{éq}}$

2°) Enoncé de la Loi d'action de masse :

a°) Enoncé : Pour un système chimique en équilibre la fonction des concentrations π prend une valeur constante appelée **constante d'équilibre** et notée K , qui **ne dépend que de la température : c'est la loi d'action de masse.**

b°) Généralisation :

Pour l'équation chimique : $a\,A + b\,B \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D$

avec a,b,c et d sont les coefficients stœchiométriques , on associe la fonction des concentrations notée π et définie par :

$$\pi(t) == \frac{[C]_t^c.[D]_t^d}{[A]_t^a.[B]_t^b}$$

A l'équilibre dynamique , la fonction π prend une valeur constante notée **K(ou** $\pi_{éq.dyn.}$ **)** appelée : **constante d 'équilibre** .

$$K = \pi_{éq.dyn.} = \frac{[C]_{éq}^c.[D]_{éq}^d}{[A]_{éq}^a.[B]_{éq}^b}$$

www.BAC.org.tn

3°) Conditions d'évolution spontanée :

*Si $\pi \prec K$, la réaction directe (1) est possible spontanément.
*Si $\pi \succ K$, la réaction inverse (2) est possible spontanément.
*Si $\pi = K$, on n'observe ni la réaction directe ni la réaction inverse :La composition du système ne varie plus , on dit que le système a atteint **un état d'équilibre.**

V°) Loi de modération :

Les variables pouvant perturber un système **en équilibre dynamique** , appelés :facteurs d'équilibre :

1°) La molarité d 'un constituant :

*Si une perturbation tend , **à température constante** , à **augmenter** une molarité dans un système initialement **en équilibre dynamique** , le système répond par la transformation qui tend à **diminuer cette molarité**.
*Si une perturbation tend , **à température** constante , **à diminuer** une molarité dans un système initialement **en équilibre dynamique** , le système répond par la transformation qui tend à **augmenter cette molarité**.
Dans les deux cas , la réponse du système tend à **modérer** (c'est –à-dire réduire) la variation de molarité provoquée par la perturbation **à température constante**.

2°) La température :

*Si une perturbation tend , **sous pression constante** , **à élever la température** d'un système fermé initialement **en équilibre dynamique** , ce système subit la transformation **endothermique .**
c'est –à-dire qui **tend à abaisser la température.**

*Si une perturbation tend , **sous pression constante** , **à abaisser la température** d'un système fermé initialement **en équilibre dynamique** , ce système subit la transformation **exothermique.**
c'est à dire qui tend à élever la température.
Dans les deux cas , la réponse du système tend à modérer (c'est –à-dire) la variation de la température provoquée par la perturbation à pression constante.

3°) La pression :

*Si une perturbation tend,**à température constante** , **à augmenter la pression** d'un système fermé initialement **en équilibre dynamique** , ce système subit la réaction qui **tend à diminuer la pression** (c'est –à-dire qui diminue $\mathbf{n_g}$).

* Si une perturbation tend , **à température constante** , **à diminuer la pression** d'un système fermé initialement en équilibre dynamique , ce système subit la réaction qui **tend à augmenter la pression** (c'est –à-dire qui augmente $\mathbf{n_g}$).
Dans les deux cas , la réponse du système **tend à modérer** (c'est –à-dire réduire) la variation de la pression provoquée par la perturbation **à température constante.**

www.BAC.org.tn